

CdSe-Au ハイブリッドナノ構造体における電子移動素過程と 量子閉じ込めの次元性

(関西学院大院・理工) ○奥畑智貴、片山哲郎、玉井尚登

The Effect of Quantum Confinement Dimensionality on Elementary Electron Transfer Processes in CdSe-Au Hybrid Nanostructures (Department of Chemistry, Kwansei Gakuin University) ○Tomoki Okuhata, Tetsuro Katayama, Naoto Tamai

【序】近年、コロイド合成法を用いて半導体ナノ粒子における量子閉じ込め効果の次元性を精密に制御できるようになってきた。この量子閉じ込め効果の次元性を制御することで、半導体ナノ粒子の電子状態やキャリア緩和過程を変化させることができる。一方、半導体ナノ粒子に金属ナノ粒子を直接接合した半導体-金属ハイブリッドナノ構造体(HNs)は、効率的な電荷分離により光エネルギー変換や光触媒の分野で注目されている[1,2]。また、半導体ナノ粒子は離散的な電子状態を持っていることから、高励起状態からバンド端状態へのキャリア緩和がバルクよりも遅いため、半導体-金属 HNs では高い電子状態からの電子移動(ホット電子移動)が期待される[2]。しかし、半導体-金属 HNs におけるホット電子移動に対する量子閉じ込めの次元性の効果は明らかになっていない。本研究では、量子閉じ込め効果の次元性が異なる CdSe-Au HNs におけるホット電子移動過程を状態選択励起下でフェムト秒ポンプ-プローブ分光を用いて解析したので報告する。

【実験】測定試料には CdSe ナノロッド(NRs)、および CdSe ナノプレート(NPLs)に Au ナノ粒子を接合した HNs を用いた。また、フェムト秒 Ti:Sapphire レーザーの第二高調波を励起光として用い、フェムト秒過渡吸収測定を行った。さらに、CdSe-Au HNs の各電子状態を選択励起するために、Ti:Sapphire レーザーの基本波を光パラメトリック増幅器に導入し、任意の波長に変換したものを励起光として用いた。

【結果と考察】2次元量子閉じ込め系である CdSe NRs に Au ナノ粒子(粒径 = 1.5 ~ 2.2 nm)を接合した CdSe NR-Au HNs[2]、および1次元量子閉じ込め系である CdSe NPL に Au ナノ粒子(粒径 = 1.1 nm)を接合した CdSe NPL-Au HNs の透過型電子顕微鏡(TEM)像を

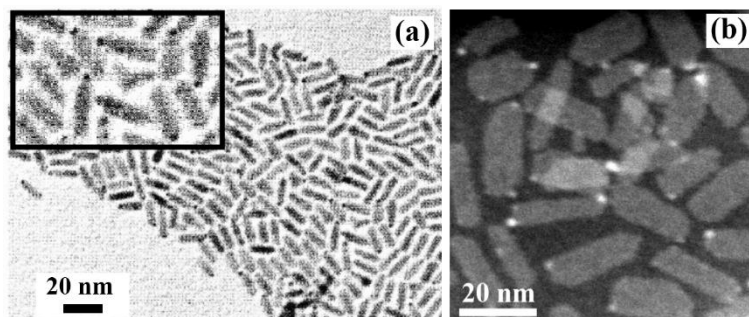


図 1 : (a)CdSe NR-Au HN[2]、および(b)CdSe NPL-Au HN の TEM 像

図 1 に示す。CdSe NRs と CdSe NR-Au HNs で吸収スペクトル形状に大きな変化は無く、

598 nm にバンド端吸収が観測された。発光スペクトルでは 605 nm にピークを持つバンド端発光が観測され、CdSe NR-Au HNs においては Au ナノ粒子の粒径が大きいほどバンド端発光の顕著な消光が観測された。CdSe NPLs と CdSe NPL-Au HNs の場合も同様に、吸収ピークには大きな変化は無く、バンド端発光の顕著な消光が観測された。この顕著な消光は CdSe から Au ナノ粒子への電荷移動に起因すると考えられる。

励起波長 400 nm における CdSe NRs と CdSe NR-Au HNs の過渡吸収スペクトルには、定常光の吸収ピークに対応する波長にブリーチピークが観測された。各サンプルにおけるバンド端ブリーチダイナミクスは、Au ナノ粒子の粒径が大きいほど早い緩和を示した。この早い緩和は CdSe NRs から Au ナノ粒子への電子移動に対応していると考えられる。さらに、励起波長 400 nm において CdSe NR-Au HNs では、Au ナノ粒子の粒径が大きいほどバンド端ブリーチの早い立ち上がり成分と収率の低下が観測された(図 2)。光パラメトリック増幅器を用いてバンド端状態を選択的に励起 (波長 598 nm) すると、各サンプルでバンド端ブリーチの立ち上がりと収率に有意な差は観測されなかった。これらの結果は CdSe NRs の高励起状態から Au ナノ粒子へのホット電子移動の存在を強く示唆しており、その時定数は Au ナノ粒子の粒径が最も大きい HNs でサブピコ秒スケールであった。

一方、CdSe NPLs と CdSe NPL-Au HNs の過渡吸収スペクトルにも定常光の吸収ピークに対応する波長にブリーチが観測された。しかし、励起波長 400 nm での CdSe NPL-Au HNs のバンド端ブリーチにおける立ち上がり成分と収率は CdSe NPLs とほぼ同じであった(図 3)。このことから、CdSe NPL-Au HNs ではホット電子移動が起こっていないことが明らかになった。これは CdSe NPLs では量子閉じ込め効果の次元性の減少に伴い、バンド内に連続的な電子状態が生じ、これを介してホット電子がバンド端まですばやく緩和することが原因であると考えられる。

3 次元量子閉じ込め系である CdSe 量子ドット(QDs)を用いた CdSe QD-Au HNs でもホット電子移動を解析し、量子閉じ込め効果の次元性が及ぼす効果についても報告する予定である。

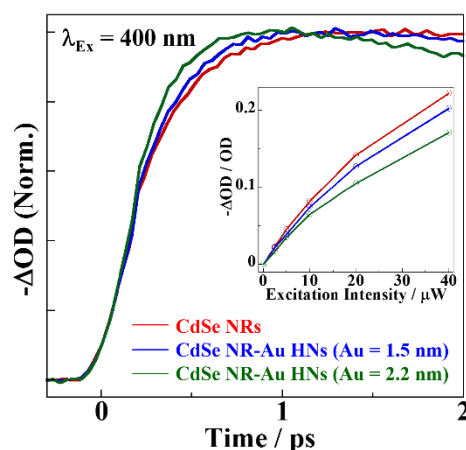


図 2：励起波長 400 nm での CdSe NRs と CdSe NR-Au HNs のバンド端ブリーチの立ち上がりダイナミクスとブリーチ収率(挿入図)

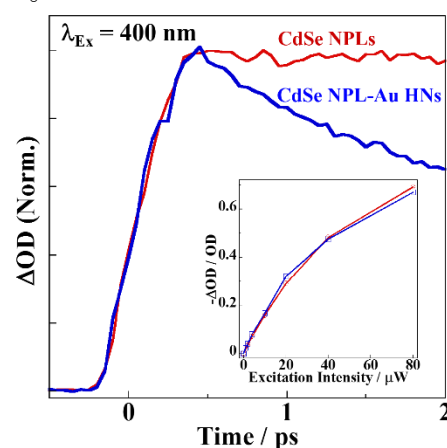


図 3：CdSe NPLs と CdSe NPL-Au HNs のバンド端ブリーチの立ち上がりダイナミクスとブリーチ収率(挿入図)

参考文献

- [1] J. U. Bang et. al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 3781.
- [2] G. Sagarzazu et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 2141.